

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 28 September 2000 (28.09.00)	
International application No. PCT/EP00/00535	Applicant's or agent's file reference 0050/049713
International filing date (day/month/year) 25 January 2000 (25.01.00)	Priority date (day/month/year) 29 January 1999 (29.01.99)
Applicant DYLICK-BREZINGER, Rainer et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

09 September 2000 (09.09.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2. The election ☐ was
☒ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer F. Baechler Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 11 October 2000 (11.10.00)	
International application No. PCT/EP00/00535	Applicant's or agent's file reference 0050/049713
International filing date (day/month/year) 25 January 2000 (25.01.00)	Priority date (day/month/year) 29 January 1999 (29.01.99)
Applicant DYLLICK-BRENZINGER, Rainer et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

11 August 2000 (11.08.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer F. Baechler
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

22. MRZ. 2000

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
D-67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 14 March 2000 (14.03.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 0050/049713	
International application No. PCT/EP00/00535 ✓	
International filing date (day/month/year) 25 January 2000 (25.01.00) ✓	
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 29 January 1999 (29.01.99) ✓
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
29 Janu 1999 (29.01.99)	199 03 546.6 ✓	DE	28 Febr 2000 (28.02.00)

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer N. Wagner</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	--

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
D-67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Patente, Marken u. Lizenzen

14. AUG. 2000

Date of mailing (day/month/year) 03 August 2000 (03.08.00)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference 0050/049713			
International application No. PCT/EP00/00535 ✓	International filing date (day/month/year) 25 January 2000 (25.01.00) ✓	Priority date (day/month/year) 29 January 1999 (29.01.99) ✓	
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

AU, JP, KP, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AE, AL, AM, AP, AT, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EA, EE, EP, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, OA, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 03 August 2000 (03.08.00) under No. WO 00/44470

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

KS

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF
THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

Date of mailing (day/month/year) 03 August 2000 (03.08.00)	IMPORTANT NOTICE
Applicant's or agent's file reference 0050/049713	International application No. PCT/EP00/00535
<p>The applicant is hereby notified that, at the time of establishment of this Notice, the time limit under Rule 46.1 for making amendments under Article 19 has not yet expired and the International Bureau had received neither such amendments nor a declaration that the applicant does not wish to make amendments.</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/00535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D19/04 D21H21/12 D21H17/09

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 28 51 832 A (HENKEL KGA) 19 June 1980 (1980-06-19) page 2, line 5 -page 3, line 26	1,8,9,11
A	DE 22 28 217 A (LION FAT & OIL CO.) 14 December 1972 (1972-12-14) page 7, line 8	1,8,9,11
A	WO 91 08034 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT) 13 June 1991 (1991-06-13) claim 1	1,8,9,11
A	EP 0 531 713 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 17 March 1993 (1993-03-17) cited in the application page 5, line 12 - line 29; claims 1,2	1-7
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 May 2000

Date of mailing of the international search report

06/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hilgenga, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/00535

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 662 172 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 12 July 1995 (1995-07-12) cited in the application	
A	EP 0 732 134 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 18 September 1996 (1996-09-18) cited in the application	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/00535

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2851832 A	19-06-1980	NONE	
DE 2228217 A	14-12-1972	US 3819718 A	25-06-1974
WO 9108034 A	13-06-1991	DE 3940338 A	13-06-1991
EP 531713 A	17-03-1993	DE 4127719 A	25-02-1993
		AT 122114 T	15-05-1995
		AU 648687 B	28-04-1994
		AU 2124492 A	25-02-1993
		CA 2074054 A	23-02-1993
		DE 59202075 D	08-06-1995
		ES 2071391 T	16-06-1995
		FI 923754 A	23-02-1993
		JP 5263378 A	12-10-1993
		US 5326499 A	05-07-1994
EP 662172 A	12-07-1995	DE 4232415 A	31-03-1994
		AT 135771 T	15-04-1996
		CA 2141576 A	14-04-1994
		DE 59301996 D	25-04-1996
		WO 9408091 A	14-04-1994
		ES 2084512 T	01-05-1996
		FI 951455 A	27-03-1995
		JP 8501834 T	27-02-1996
		US 5700351 A	23-12-1997
EP 732134 A	18-09-1996	DE 19508938 A	19-09-1996
		AU 701130 B	21-01-1999
		AU 4800996 A	26-09-1996
		CA 2171489 A	14-09-1996
		JP 8257305 A	08-10-1996
		US 5744066 A	28-04-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/00535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D19/04 D21H21/12 D21H17/09

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01D D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 28 51 832 A (HENKEL KGA) 19 June 1980 (1980-06-19) page 2, line 5 -page 3, line 26	1,8,9,11
A	DE 22 28 217 A (LION FAT & OIL CO.) 14 December 1972 (1972-12-14) page 7, line 8	1,8,9,11
A	WO 91 08034 A (HENKEL KOMMANDIGESELLSCHAFT) 13 June 1991 (1991-06-13) claim 1	1,8,9,11
A	EP 0 531 713 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 17 March 1993 (1993-03-17) cited in the application page 5, line 12 - line 29; claims 1,2	1-7
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 May 2000

Date of mailing of the international search report

06/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hilgenga, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/00535

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 662 172 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 12 July 1995 (1995-07-12) cited in the application	
A	EP 0 732 134 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 18 September 1996 (1996-09-18) cited in the application	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/00535

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2851832 A	19-06-1980	NONE	
DE 2228217 A	14-12-1972	US 3819718 A	25-06-1974
WO 9108034 A	13-06-1991	DE 3940338 A	13-06-1991
EP 531713 A	17-03-1993	DE 4127719 A	25-02-1993
		AT 122114 T	15-05-1995
		AU 648687 B	28-04-1994
		AU 2124492 A	25-02-1993
		CA 2074054 A	23-02-1993
		DE 59202075 D	08-06-1995
		ES 2071391 T	16-06-1995
		FI 923754 A	23-02-1993
		JP 5263378 A	12-10-1993
		US 5326499 A	05-07-1994
EP 662172 A	12-07-1995	DE 4232415 A	31-03-1994
		AT 135771 T	15-04-1996
		CA 2141576 A	14-04-1994
		DE 59301996 D	25-04-1996
		WO 9408091 A	14-04-1994
		ES 2084512 T	01-05-1996
		FI 951455 A	27-03-1995
		JP 8501834 T	27-02-1996
		US 5700351 A	23-12-1997
EP 732134 A	18-09-1996	DE 19508938 A	19-09-1996
		AU 701130 B	21-01-1999
		AU 4800996 A	26-09-1996
		CA 2171489 A	14-09-1996
		JP 8257305 A	08-10-1996
		US 5744066 A	28-04-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/00535

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01D19/04 D21H21/12 D21H17/09

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01D D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 28 51 832 A (HENKEL KGA) 19. Juni 1980 (1980-06-19) Seite 2, Zeile 5 - Seite 3, Zeile 26	1,8,9,11
A	DE 22 28 217 A (LION FAT & OIL CO.) 14. Dezember 1972 (1972-12-14) Seite 7, Zeile 8	1,8,9,11
A	WO 91 08034 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT) 13. Juni 1991 (1991-06-13) Anspruch 1	1,8,9,11
A	EP 0 531 713 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 17. März 1993 (1993-03-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 12 - Zeile 29; Ansprüche 1,2	1-7
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Mai 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hilgenga, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/00535

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 662 172 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 12. Juli 1995 (1995-07-12) in der Anmeldung erwähnt	
A	EP 0 732 134 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 18. September 1996 (1996-09-18) in der Anmeldung erwähnt	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00535

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2851832 A	19-06-1980	KEINE	
DE 2228217 A	14-12-1972	US 3819718 A	25-06-1974
WO 9108034 A	13-06-1991	DE 3940338 A	13-06-1991
EP 531713 A	17-03-1993	DE 4127719 A	25-02-1993
		AT 122114 T	15-05-1995
		AU 648687 B	28-04-1994
		AU 2124492 A	25-02-1993
		CA 2074054 A	23-02-1993
		DE 59202075 D	08-06-1995
		ES 2071391 T	16-06-1995
		FI 923754 A	23-02-1993
		JP 5263378 A	12-10-1993
		US 5326499 A	05-07-1994
EP 662172 A	12-07-1995	DE 4232415 A	31-03-1994
		AT 135771 T	15-04-1996
		CA 2141576 A	14-04-1994
		DE 59301996 D	25-04-1996
		WO 9408091 A	14-04-1994
		ES 2084512 T	01-05-1996
		FI 951455 A	27-03-1995
		JP 8501834 T	27-02-1996
		US 5700351 A	23-12-1997
EP 732134 A	18-09-1996	DE 19508938 A	19-09-1996
		AU 701130 B	21-01-1999
		AU 4800996 A	26-09-1996
		CA 2171489 A	14-09-1996
		JP 8257305 A	08-10-1996
		US 5744066 A	28-04-1998

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10

Applicant's or agent's file reference 0050/049713	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/00535	International filing date (day/month/year) 25 January 2000 (25.01.00)	Priority date (day/month/year) 29 January 1999 (29.01.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01D 19/04		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

RECEIVED
SEP 14 2001
TC 1700

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 11 August 2000 (11.08.00)	Date of completion of this report 18 August 2001 (18.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/00535

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-35, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-16, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/00535

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. NOVELTY

The application relates to defoamers (Claims 1-10) and the use thereof (Claims 11-16) on the basis of oil-in-water dispersions, wherein specific 3-thiaalkan-1-oles (or the sulfoxides and corresponding sulfones or the esters thereof) indicated in Claim 1 must be used in the oil-in-water phase.

The search report citations which relate to thia compounds do not treat oil-in-water water dispersions (thia compounds in washing agents or continuous production of the compounds used in the application) or they describe the prior art acknowledged by the applicant containing dispersions without thia compounds.

The subject matter of the application is therefore novel (PCT Article 33(2)).

2. INVENTIVE STEP

The closest prior art is EP-A-0 662 172 (D1), which describes oil-in-water dispersion on the basis of the known glycerine or fatty acid esters which are used as

foam inhibitors, for example, in the paper industry. The differentiating feature is the additional thiaalkanols or those specific thiaalkanols used exclusively in the dispersion.

The problems solved by the application are improved storage stability, reduced air content and a low foaming tendency. These effects are substantiated by Experiments 1 to 7 and the comparative experiment (summarised in Table 1, page 28). The cited literature gives no suggestion as to the solution to this problem, and the solution was not obvious either.

An inventive step is therefore established (PCT Article 33(3)).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/00535

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Table 2, pages 34/35: The numbering of the examples does not correspond to the numbering of the experiments in the second row of experiments (Experiments 8 to 14).

VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

REC'D 22 JAN 2001

PCT

WIPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T17

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/049713	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/00535	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 25/01/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 29/01/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01D19/04		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		



1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 11/08/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 18.01.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter De Waha, R Tel. Nr. +49 89 2399 8306 

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-35 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-16 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/00535

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-16
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-16
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-16
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

PUNKT V

1. NEUHEIT

Die Anmeldung betrifft Entschäumer (Ansprüche 1-10) sowie die Verwendung der Entschäumer (Ansprüche 11-16) auf Basis von Oel/Wasser-Dispersionen, wobei zwingend bestimmte in Anspruch 1 aufgeführte 3-Thiaalkan-1-ole (bzw die Sulfoxide und entsprechenden Sulfone bzw deren Ester) in der Oel/Wasser-Phase Verwendung finden.

Die im Recherchenbericht zitierten Dokumente, welche sich auf Thiaverbindungen beziehen, haben nichts mit Oel/Wasser-Dispersionen zu tun (Thiaverbindungen in Waschmitteln bzw kontinuierliche Herstellung der in der Anmeldung verwendeten Thiaverbindungen) oder aber beschreiben den von der Anmelderin gewürdigten Stand der Technik beinhaltend Dispersionen ohne Thiaverbindungen.

Der Anmeldungsgegenstand ist somit neu (Art 33(2) PCT).

2. ERFINDERISCHE TÄTIGKEIT

Nächstliegender Stand der Technik stellt die EP 0662172 (D1) dar, diese beschreibt Oel in Wasser Dispersionen auf Basis der bekannten Glycerin bzw Fettsäureester, welche als Schauminhibitoren z.B. in der Papierindustrie Verwendung finden. Unterscheidendes Merkmal sind die zusätzlich oder ausschliesslich in der Dispersion verwendeten spezifischen Thiaalkanole.

Die Aufgaben, welche erfindungsgemäss gelöst wird, sind die verbesserte Lagerstabilität und Langzeitwirkung sowie der verringerte Luftgehalt und die niedrige Aufrahmtendenz. Diese Effekte sind durch die Versuche 1 bis 7 bzw den Vergleichsversuch (in Tabelle 1 Seite 28 zusammengefasst) substantiiert. Die zitierte Literatur gibt keinen Hinweis in Bezug auf die Lösung dieser Aufgabe, die Lösung war auch nicht naheliegend.

Eine erfinderische Tätigkeit erscheint somit gegeben (Art 33(3) PCT).

PUNKT VII

Tabelle 2 Seite 34/35 : Die Durchnumerierung der Beispiele entspricht nicht der Numerierung der Versuche der zweiten Versuchsreihe (Versuche 8 bis 14).

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AM DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/049713	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 00535	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 25/01/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 29/01/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser Internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser Internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die Internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die Internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die Internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



In der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 662 172 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 12. Juli 1995 (1995-07-12) in der Anmeldung erwähnt -----	
A	EP 0 732 134 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 18. September 1996 (1996-09-18) in der Anmeldung erwähnt -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 00/00535

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2851832	A	19-06-1980	NONE	
DE 2228217	A	14-12-1972	US 3819718 A	25-06-1974
WO 9108034	A	13-06-1991	DE 3940338 A	13-06-1991
EP 531713	A	17-03-1993	DE 4127719 A	25-02-1993
			AT 122114 T	15-05-1995
			AU 648687 B	28-04-1994
			AU 2124492 A	25-02-1993
			CA 2074054 A	23-02-1993
			DE 59202075 D	08-06-1995
			ES 2071391 T	16-06-1995
			FI 923754 A	23-02-1993
			JP 5263378 A	12-10-1993
			US 5326499 A	05-07-1994
EP 662172	A	12-07-1995	DE 4232415 A	31-03-1994
			AT 135771 T	15-04-1996
			CA 2141576 A	14-04-1994
			DE 59301996 D	25-04-1996
			WO 9408091 A	14-04-1994
			ES 2084512 T	01-05-1996
			FI 951455 A	27-03-1995
			JP 8501834 T	27-02-1996
			US 5700351 A	23-12-1997
EP 732134	A	18-09-1996	DE 19508938 A	19-09-1996
			AU 701130 B	21-01-1999
			AU 4800996 A	26-09-1996
			CA 2171489 A	14-09-1996
			JP 8257305 A	08-10-1996
			US 5744066 A	28-04-1998

PCTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ :

B01D 19/04, D21H 21/12, 17/09

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/44470

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

3. August 2000 (03.08.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00535

(22) Internationales Anmeldedatum: 25. Januar 2000 (25.01.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 03 546.6

29. Januar 1999 (29.01.99)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DYLLICK-BRENZINGER, Rainer [DE/DE]; Weinheimer Strasse 44, D-69469 Weinheim (DE). GUENTHER, Erhard [DE/DE]; Peter-Gärtner-Strasse 8, D-67454 Hassloch (DE). LORENCAK, Primoz [SI/DE]; Göteborger Weg 37, D-67069 Ludwigshafen (DE). GLAS, Günther [DE/DE]; Auf der Höhe 12, D-67149 Meckenheim (DE). BONN, Johann [DE/DE]; Haardtstrasse 12, D-67258 Hessheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

*Mit internationalem Recherchenbericht.**Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.*

(54) Title: DEFOAMER AND/OR DEAREATOR ON THE BASIS OF OIL-IN-WATER DISPERSIONS

(54) Bezeichnung: ENTSCÄUMER UND/ODER ENTLÜFTER AUF DER BASIS VON ÖL-IN-WASSER-DISPERSIONEN

(57) Abstract

The invention relates to a defoamer and/or deareator on the basis of oil-in-water dispersions which, in the hydrophobe oil-phase, contain 3-thiaalkane-1-oles, 3-thiaoxide-alkane-1-oles, 3-thiadioxide-alkane-1-oles, esters of the compounds mentioned or the mixtures thereof as defoaming and/or deairing compounds. The invention also relates to the use of 3-thiaalkane-1-oles, 3-thiaoxide-alkane-1-oles, 3-thiadioxide-alkane-1-oles, esters of the compounds mentioned or the mixtures thereof as defoamers and/or deareators.

(57) Zusammenfassung

Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen, die in der hydrophoben Öl-Phase 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen als entschäumend und/oder entlüftend wirksame Verbindungen enthalten sowie die Verwendung von 3-Thiaalkan-1-olen, 3-Thiaoxid-alkan-1-olen, 3-Thiadioxid-alkan-1-olen, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen als Entschäumer und/oder Entlüfter.

Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen, die in der hydrophoben Öl-Phase mindestens eine als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksame
10 Verbindung und gegebenenfalls weitere Bestandteile enthalten.

Aus der EP-A-0 149 812 sind Entschäumer auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, die 0,05 bis 5 Gew.-% eines hochmolekularen, wasserlöslichen Homo- oder Copolymerisates von
15 Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid oder Methacrylamid als Stabilisator enthalten. Die Ölphase der Emulsionen enthält beispielsweise als entschäumend wirkende Verbindungen einen C₁₂-C₂₆-Alkohol, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese
20 oder nach dem Ziegler-Verfahren erhalten werden und die gegebenenfalls noch alkoxyliert sind. Weitere entschäumend wirkende Substanzen sind beispielsweise Fettsäureester von C₁₂-C₂₂-Carbonsäuren mit einem 1- bis 3-wertigen C₁- bis C₁₈-Alkohol und/oder Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C oder
25 Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen. Der mittlere Teilchendurchmesser der Ölphase der Öl-in-Wasser-Emulsionen beträgt 0,5 bis 15 µm.

Aus der DE-A-30 01 387 sind wäßrige emulgatorhaltige Öl-in-
30 Wasser-Emulsionen bekannt, die höherschmelzende aliphatische Alkohole und bei Raumtemperatur flüssige Kohlenwasserstoffe enthalten. Die Ölphase der Öl-in-Wasser-Emulsionen kann gegebenenfalls noch weitere als Entschäumer wirkende Komponenten enthalten, z.B. höherschmelzende nichtaromatische Kohlenwasserstoffe,
35 Fettsäuren oder deren Derivate, wie beispielsweise Fettsäureester, Bienenwachs, Karnaubawachs, Japanwachs und Montanwachs.

Aus der EP-A-0 531 713 sind Entschäumer auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, deren Öl-Phase einen Alkohol mit mindestens 12 C-Atomen, Fettsäureester aus Alkoholen mit mindestens
40 22 C-Atomen und C₁- bis C₃₆-Carbonsäuren, oder Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen C₁- bis C₁₈-Alkoholen oder einen Kohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C bzw. Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen in Kombination
45 mit Polyglycerinestern enthält, die durch eine mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinmischungen mit mindestens einer Fettsäure mit 12 bis 36 C-Atomen erhältlich sind. Auch diese Öl-in-

falls mit C₁₂- bis C₁₈-Carbonsäuren ganz oder teilweise verestert sind.

Die hydrophobe Phase kann gegebenenfalls weitere entschäumend wirkende Verbindungen wie Fettsäureester aus Alkoholen mit mindestens 22 C-Atomen und C₁- bis C₃₆-Carbonsäuren, Polyethylenwachse, natürliche Wachse, Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C oder Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen enthalten.

10

Aus der nicht vorveröffentlichten DE-A-19835968.3 sind Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen bekannt, die in der hydrophoben Öl-Phase mindestens eine als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksame Verbindung und
15 gegebenenfalls weitere Bestandteile enthalten und die mit Hilfe von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Ölphase eines Säuregruppen aufweisenden wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisats oder eines wasserlöslichen Salzes davon stabilisiert sind. Aus der DE-A-19641076 sind Entschäumer bekannt, die sowohl als Ölent-
20 schäumer als auch in Form eines Emulsionsentschäumers in der Papierindustrie verwendet werden. Die Ölphase der Entschäumer enthält als wirksame Bestandteile Reaktionsprodukte, die beispielsweise durch Umsetzung von Mono- oder Diglyceriden mit Dicarbonsäuren und/oder deren Methyl- und/oder Ethylestern
25 erhältlich sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen zur Verfügung zu stellen.

30

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit Entschäumern und/oder Entlüftern auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen, die in der dispergierten hydrophoben Phase mindestens eine als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksame Verbindung und gegebenenfalls
35 weitere Bestandteile enthalten, wenn die Ölphase 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen als entschäumend und/oder entlüftend wirksame Verbindungen enthält.

40 Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung von 3-Thiaalkan-1-olen, 3-Thiaoxid-alkan-1-olen, 3-Thiadioxid-alkan-1-olen, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen als entschäumend und/oder entlüftend wirkende Komponenten in Entschäumern und/oder Entlüftern auf der Basis von Öl-in-Wasser-
45 Dispersionen.

Komponenten für die erfindungsgemäßen Entschäumer sind C₁₆- bis C₂₄-Carbonsäuren wie Palmitinsäure, Ölsäure, Stearinsäure und Behensäure.

5 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen können entweder allein oder in Kombination mit bekannten, als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksamen Verbindungen die hydrophobe Phase von Entschäumern und/oder Entlüftern bilden. Die hydrophobe Phase von erfindungsgemäßen Entschäumern und/oder Entlüftern kann beispielsweise folgende Komponenten enthalten:

- 15 (a) 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen und
- 20 (b) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Glycerinester von Fettsäuren mit mindestens 10 C-Atomen im Molekül, C₁₂- bis C₃₀-Alkohole, alkoxylierte Alkohole, Ester aus Zuckeralkoholen mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure mit mindestens 20 C-Atomen im Molekül, Fettsäure-ester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen Alkoholen, Ketone mit Schmelzpunkten oberhalb von 45°C, der
- 25 Polyglycerinester, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten aufweisen, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure erhältlich sind, Umsetzungsprodukte von Mono- und Diglyceriden mit Dicarbonsäuren, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure
- 30 veresterte Umsetzungsprodukte von Glycerin mit Dicarbonsäuren, Polyethylenwachse, natürliche Wachse, Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten oberhalb von 200°C, feinteiligen inerten Feststoffen und Mischungen der genannten Verbindungen.

35 Bevorzugt sind Entschäumer und/oder Entlüfter, deren Ölphase

- 40 (a) 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Carbonsäureester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen,
- (b1) Polyglycerinester, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten aufweisen, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure erhältlich sind, und

45

- eingesetzt werden, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind. Weitere Verbindungen, die als Entschäumer und/oder Entlüfter in Betracht kommen, sind alkoxy-
- 5 lierte Alkohole sowie alkoxylierte Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren anfallen. Die alkoxylierten Verbindungen sind dadurch erhältlich, daß man die langkettigen Alkohole bzw. Destillationsrückstände mit Ethylenoxid oder mit Propylenoxid
- 10 oder auch mit einer Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid umsetzt. Hierbei kann man zunächst Ethylenoxid und anschließend Propylenoxid an die Alkohole oder die Destillationsrückstände anlagern oder man addiert zunächst Propylenoxid und danach Ethylenoxid. Pro OH-Gruppe des Alkohols lagert man meistens bis
- 15 zu 5 mol Ethylenoxid bzw. Propylenoxid an. Besonders bevorzugt aus der Gruppe der alkoxylierten Verbindungen sind solche Reaktionsprodukte, die durch Addition von 1 oder 2 mol Ethylenoxid an 1 mol Fettalkohol bzw. Destillationsrückstand hergestellt werden.
- 20 Die obengenannten Fettalkohole mit mindestens 12 C-Atomen im Molekül werden meistens zusammen mit anderen ebenfalls als Entschäumer wirkenden Verbindungen eingesetzt. Solche Verbindungen sind beispielsweise Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbon-
- 25 säuren mit 1- bis 3-wertigen C₁-C₁₈-Alkoholen. Die Fettsäuren, die diesen Estern zugrundeliegen, sind beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure und Behensäure. Vorzugsweise verwendet man Palmitinsäure oder Stearinsäure. Man kann einwertige C₁- bis C₁₈-Alkohole zur Ver-
- 30 esterung der genannten Carbonsäuren verwenden, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol, Dodecanol und Stearylalkohol oder auch zweiwertige Alkohole einsetzen wie Ethylenglykol oder 3-wertige Alkohole, z.B. Glycerin. Die mehrwertigen Alkohole können vollständig oder auch nur teilweise verestert sein.
- 35 Weitere entschäumend und entlüftend wirkende Verbindungen sind Polyglycerinester. Solche Ester werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man Polyglycerine, die mindestens 2 Glycerin-
- 40 einheiten enthalten, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Carbonsäure verestert. Die den Estern zugrundeliegenden Polyglycerine werden soweit verestert, daß Verbindungen entstehen, die in Wasser praktisch nicht mehr löslich sind. Die Polyglycerine erhält man beispielsweise durch alkalisch katalysierte Kondensation von Glycerin bei höheren Temperaturen oder durch Umsetzung von Epi-
- 45 chlorhydrin mit Glycerin in Gegenwart von sauren Katalysatoren. Die Polyglycerine enthalten üblicherweise mindestens 2 bis etwa 30, vorzugsweise 2 bis 12 Glycerin-Einheiten. Handelsübliche

Weitere als Entschäumer und/oder Entlüfter geeignete Verbindungen sind Ketone mit Schmelzpunkten oberhalb von 45°C. Sie werden meistens zusammen mit Fettalkoholen eingesetzt, deren Schmelzpunkte bei Temperaturen oberhalb von 40°C liegen. Solche Entschäumermischungen sind aus der zum Stand der Technik genannten EP A-0 696 224 bekannt. Außerdem eignen sich die aus der DE-A 196 41 076 bekannten Umsetzungsprodukte von z.B. Mono- und/oder Diglyceriden mit Dicarbonsäuren sowie mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure veresterten Umsetzungsprodukte von Glycerin mit Dicarbonsäuren als Zusatz zur hydrophoben Phase der erfindungsgemäßen Entschäumer und/oder Entlüfter.

Andere Verbindungen, die die Wirksamkeit von langkettigen Alkoholen als Entschäumer verstärken und daher auch in Entschäumermischungen eingesetzt werden, sind beispielsweise Polyethylenwachse mit einer Molmasse von mindestens 2000 sowie natürliche Wachse wie Bienenwachs oder Carnaubawachs.

Ein weiterer Bestandteil von Entschäumermischungen sind Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C (bestimmt bei Normaldruck). Bevorzugt eingesetzte Kohlenwasserstoffe sind Paraffinöle, z.B. die im Handel üblichen Paraffingemische, die auch als Weißöl bezeichnet werden. Außerdem kommen Paraffine in Betracht, deren Schmelzpunkt beispielsweise oberhalb von 50°C liegt.

Die oben genannten als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksamen Verbindungen werden entweder allein oder in Mischung untereinander zur Herstellung von Entschäumer- und Entlüfterdispersionen eingesetzt. Sie können in jedem beliebigen Verhältnis miteinander gemischt werden. Das Mischen der Verbindungen und auch das Einemulgieren in Wasser erfolgt bei höheren Temperaturen. Die wirksamen Komponenten, die die Ölphase der Entschäumermischung bilden, werden beispielsweise auf Temperaturen oberhalb von 40°C, z.B. 70 bis 120°C erhitzt und unter Einwirkung von Scherkräften in Wasser emulgiert, so daß man Öl-in-Wasser-Emulsionen erhält. Hierfür verwendet man handelsübliche Vorrichtungen. Die Teilchengröße der dispergierten hydrophoben Phase beträgt beispielsweise meistens 0,4 bis 15 µm und 0,2 bis 40 µm, vorzugsweise 0,5 bis 5 µm. Die so erhaltenen feinteiligen Öl-in-Wasser-Emulsionen werden beispielsweise mit Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisaten oder deren wasserlöslichen Salzen stabilisiert. Hierbei kann man beispielsweise so vorgehen, daß man zu der Öl-in-Wasser-Emulsion direkt nach dem Homogenisieren 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Emulsion, eines Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen amphiphilen Copolymerisats oder eines wasserlöslichen Salzes davon zusetzt oder, daß

enthalten.

Bevorzugt werden Entschäumer und/oder Entlüfter, die als Stabilisator Homopolymerisate der Acrylsäure, Homopolymerisate der Methacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure, Copolymerisate aus Methacrylsäure und Maleinsäure, Polyvinylsulfonsäure, Polyacrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze mit Molmassen von 1 500 bis 300 000 enthalten.

10

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung von

- Polymerisaten monoethylenisch ungesättigter Säuren mit Molmassen von 1500 bis 300 000,
- 15 - Pfropfpolymerisaten von 5 bis 40 Gew.-Teilen N-Vinylformamid auf 100 Gew.-Teilen eines Polyalkylenglykols mit einer Molmasse von 500 bis 10 000,
- 20 - zwitterionischen Polyalkylenpolyaminen,
- zwitterionischen Polyethylenimininen,
- zwitterionischen Polyetherpolyamins oder
- 25 - zwitterionischen vernetzten Polyalkylenpolyaminen

als Stabilisator für Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen, die in der Öl-Phase 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen als ent-

30 schäumend und/oder entlüftend wirksame Verbindungen enthalten.

Die Entschäumerdispersionen können jedoch auch übliche nichtionische, anionische, amphotere und/oder kationische Emulgatoren als

35 alleinige Stabilisatoren oder als Co-Emulgatoren enthalten. Sie werden beispielsweise in Mengen von 0,01 bis 3 Gew.-%, zur Stabilisierung von Öl-in-Wasser-Dispersionen eingesetzt. Hierbei handelt es sich z.B. um gebräuchliche grenzflächenaktive Stoffe, die

40 mit den übrigen Stoffen der Entschäumerdispersion verträglich sind. Die als alleiniger Emulgator oder als Co-Emulgator mit einem anionischen amphiphilen Copolymerisat eingesetzten oberflächenaktiven Verbindungen können auch in Mischung untereinander verwendet werden. So kann man beispielsweise Mischungen aus an-

45 ionischen und nichtionischen oberflächenaktiven Stoffen zur weiteren Stabilisierung der Entschäumerdispersionen verwenden. Die als Co-Emulgator in Betracht kommenden oberflächenaktiven

Sofern die polymeren Stabilisatoren in Form der freien Säure nicht ausreichend wasserlöslich sind, werden sie in Form von wasserlöslichen Salzen eingesetzt, z.B. verwendet man die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze. Diese Salze werden beispielsweise durch partielle oder vollständige Neutralisation der freien Säuregruppen der amphiphilen Copolymerisate mit Basen hergestellt, z.B. verwendet man zur Neutralisation Natronlauge, Kalilauge, Magnesiumoxid, Ammoniak oder Amine wie Triethanolamin, Ethanolamin, Morpholin, Triethylamin oder Butylamin. Vorzugsweise werden die Säuregruppen der amphiphilen Copolymerisate mit Ammoniak oder Natronlauge neutralisiert.

Die amphiphilen Copolymerisate enthalten Einheiten von

- 15 (a) hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
- (b) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren oder deren Mischungen.

20

Geeignete hydrophobe monoethylenisch ungesättigte Monomere

- (a) sind beispielsweise Styrol, Methylstyrol, Ethylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, C₂- bis C₁₈-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren und einwertigen Alkoholen, Vinylalkylether, Vinylester oder deren Mischungen. Aus dieser Gruppe von Monomeren verwendet man vorzugsweise Isobuten, Diisobuten, Styrol und Acrylsäureester wie Ethylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat und sec.-Butylacrylat.

30

Die amphiphilen Copolymerisate enthalten als hydrophile Monomere

- (b) vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-methylpropansulfonsäure, Acrylamido-propan-3-sulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Styrolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure oder deren Mischungen in einpolymerisierter Form.

40

Sofern die amphiphilen Copolymerisate in Form der freien Säure nicht ausreichend wasserlöslich sind, werden sie in Form von wasserlöslichen Salzen eingesetzt, z.B. verwendet man die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze. Diese Salze werden beispielsweise durch partielle oder vollständige Neutralisation der freien Säuregruppen der amphiphilen Copolymerisate mit Basen hergestellt, z.B. verwendet man zur

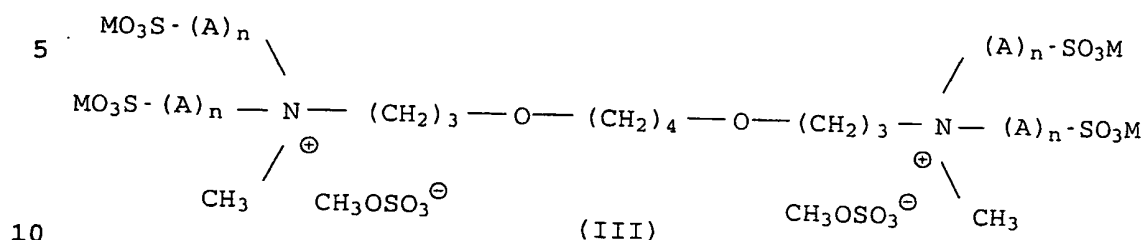
holen umgesetzt werden, erfolgt die Ringöffnung der nicht mit Alkoholen umgesetzten Anhydridgruppen durch Zugabe von Wasser.

Andere als Stabilisator einzusetzende Verbindungen sind
5 beispielsweise handelsübliche Polymerisate von monoethylenisch ungesättigten Säuren sowie Pfropfpolymerisate von N-Vinylformamid auf Polyalkylenglykolen, die beispielsweise in der WO-A-96/34903 beschrieben werden. Die aufgepfropften Vinylformamideinheiten
10 können gegebenenfalls bis zu 10 % hydrolysiert sein. Der Anteil an aufgepfropften Vinylformamideinheiten beträgt vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Polyalkylenglykol. Vorzugsweise verwendet man Polyethylenglykole mit Molmassen von 2000 bis 10 000.

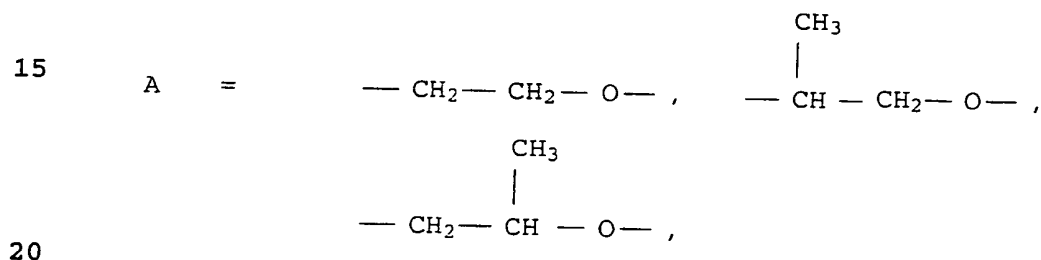
Die außerdem als Stabilisatoren in Betracht kommenden zwitterio-
15 nischen Polyalkylenpolyamine und zwitterionischen Polyethylenimine sind beispielsweise aus der EP-B-0112592 bekannt. Solche Verbindungen sind beispielsweise dadurch erhältlich, daß man ein Polyalkylenpolyamin oder Polyethylenimin zunächst alkoxyliert, z.B. mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid und die
20 Alkoxylierungsprodukte anschließend quaternisiert, z.B. mit Methylbromid oder Dimethylsulfat und die quaternierten, alkoxylierten Produkte dann mit Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid sulfatiert. Die Molmasse der zwitterionischen Polyalkylenpolyamine beträgt beispielsweise 1000 bis 9000 vorzugsweise 1500 bis 7500.
25 Die zwitterionischen Polyethylenimine haben vorzugsweise Molmassen in dem Bereich von 2000 bis 1700 Dalton.

Als Stabilisatoren in Betracht kommende zwitterionische Polyetherpolyamine sind beispielsweise dadurch erhältlich, daß man in
30 einer ersten Reaktionsstufe lineare oder verzweigte Polyetherpolyamine mit Molmassen von 100 bis 800, die 2 bis 10 Stickstoffatome und mindestens 2 primäre oder sekundäre Aminoendgruppen enthalten oder die Reaktionsprodukte der genannten Polyetherpolyamine mit bis zu einem Mol Glycidol pro NH-Gruppe der Polyetherpo-
35 lyamine mit mindestens einem C₂- bis C₄-Alkylenoxid oder Tetrahydrofuran in einer Menge umsetzt, daß pro NH-Gruppe in den Polyetherpolyaminen 1 bis 50 Alkylenoxideinheiten addiert sind. In einem zweiten Verfahrensschritt werden die alkoxylierten Polyetherpolyamine mit einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe von
40 Halogensulfonsäuren, Halogenphosphorsäuren, Vinylsulfonsäure, Propansulton, Halogenessigsäuren, Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylphosphorsäure und der Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der genannten Säuren in der Weise umgesetzt, daß mindestens eine tertiäre Aminoendgruppe der alkoxylierten Polyetherpolyamine 2 Grup-
45 pen der Formeln

Von besonderem technischen Interesse als Stabilisator sind zwitterionische Polyetherpolyamine der Formeln

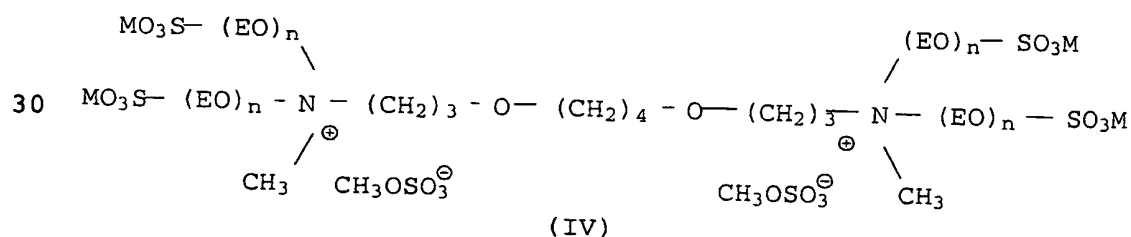


in der



M is H, Na, K, ammonium and
n is 15-25

25 und



35 in der

$$\text{EO} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$$

M = H, Na, K or Ammonium und

$$n = 15 \cdot 25.$$

40

Die Molmasse der zwitterionischen Polyetherpolyamine beträgt z.B. bis zu 9,000, vorzugsweise 1,500 bis 7,500.

45 Zwitterionische vernetzte Polyamine, die ebenfalls als Stabilisator für Öl-in-Wasser-Dispersionen in Betracht kommen, sind beispielsweise dadurch erhältlich, daß man aliphatische oder araliphatische Monoamine oder Polyamine mit 2 bis 5 primären, sekundä-

lung und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung. Bei diesen Prozessen liegt die Temperatur des zu entschäumenden wäßrigen Mediums meistens oberhalb von 40°C, z.B. in dem Temperaturbereich von 45 bis 75°C. Die erfindungsgemäßen Mischungen auf Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen wirken sowohl als Entschäumer auch als Entlüfter. In manchen Fällen ist die entlüftende Wirkung ausgeprägter als die entschäumende Wirkung. Sie können als Entschäumer oder Entlüfter verwendet werden. Sie werden auch mit Vorteil bei der Masse- und Oberflächenleimung von Papier eingesetzt. Beim Einsatz dieser Mischungen in Papierstoffsuspensionen steht beispielsweise ihre entlüftende Wirkung im Vordergrund. Bezogen auf 100 Gew.-Teile Papierstoff in einem schaumstoffbildenden Medium verwendet man beispielsweise bis zu 0,5, vorzugsweise 0,002 bis 0,3 Gew.-% der Entlüfter.

15

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gew.-Teile. Die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht etwas anderes aus den Angaben in den Beispielen hervorgeht.

20 Beispiele

Die Aufrahmtendenz der Dispersionen wurde mit dem sogenannten Zentrifugentest bestimmt. Dazu wurde die Dispersion in ein 97 mm langes Zentrifugenglas bis zu einer Höhe von 75 mm gegossen und 25 30 Min bei 5 000 U/min zentrifugiert. Je größer die unten abgetrennte Menge an Wasser war, desto geringer die Stabilität der Dispersion. Gemessen wurde die Höhe vom Boden des Zentrifugenglases bis zur Fettphasenfront.

30 Die entlüftende Wirkung wurde mit Hilfe eines Sonica-Meßgerätes bestimmt, wobei man zu einer 0,38 %igen Papierstoffsuspension bei 40°C genau soviel zugab, daß sich eine Konzentration von 5 ppm an Entschäumer, bezogen auf die Fettphase (Wirksubstanz) ergab. Man bestimmte den Luftgehalt kontinuierlich mittels Ultraschallabschwächung vor der Dosierung der Entschäumer und während der ersten 5 Minuten nach der Dosierung. Der Luftgehalt nahm zunächst ab und stieg gegen Ende der Messung wieder an. In den Tabellen ist jeweils der minimale Luftgehalt der Papierstoffsuspension in Vol.-% angegeben. Diese Meßmethode ist beschrieben in TAPPI 35 Journal, Vo. 71, 65-69 (1988).

40

Die genannte Papierstoffsuspension wurde in allen Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendet. Sie enthielt vor Zugabe eines Entlüfters 1,44 Vol.-% Luft. In der Tabelle ist unter der Rubrik 45 minimaler Luftgehalt der Gehalt an Luft in Vol.-% nach Dosierung

2-Mercaptoethanol und leitete gleichzeitig einen Luftstrom über die Reaktionsmischung. Die Temperatur stieg bis auf 84°C an. Nach Zugabe des Mercaptoethanols wurde das Reaktionsgemisch noch 20 Stunden bei 90°C gerührt, bis der Mercaptoethanolgehalt unter 0,3 % lag. Anschließend kühlte man das Reaktionsgemisch auf 75°C ab und entfernte anschließend unter einem Druck von 75 mbar die flüchtigen Anteile. Man erhielt 378 g eines farblosen Wachses mit einem Schmelzpunkt von ca. 65°C.

10 Thiaalkanol C

In einen Reaktor aus V2A-Stahl wurden 309 g (1,0 Mol) eines C_{20/24} α-Olefinmischs (Schmelzpunkt ca. 50°C) und 70 g (0,9 Mol) Mercaptoethanol gleichzeitig über einen Zeitraum von 30 Minuten zu-
15 dosiert und gleichzeitig ein Luftstrom über das Reaktionsgemisch geleitet. Die Temperatur stieg bis auf 95°C an. Nach erfolgter Dosierung wird 20 h bei 90°C gerührt, bis der Mercaptoethanol-Gehalt unter 0,3 Gew.-% abgefallen war. Anschließend kühlte man das Reaktionsgemisch auf 75°C und entfernte danach die flüchtigen An-
20 teile unter einem Druck von 75 mbar. Man erhielt 365 g eines farblosen Wachses mit einem Schmelzpunkt von ca. 65°C.

Thiaalkanol D

25 Man arbeitete wie bei der Herstellung von Thiaalkanol B beschrieben, setzte jedoch anstelle von 0,9 Mol 2-Mercaptoethanol jetzt 0,8 Mol 2-Mercaptoethanol ein.

Thiaalkanol E

30

Herstellung wie bei Thiaalkanol B beschrieben, jedoch mit der einzigen Ausnahme, daß man 0,95 Mol 2-Mercaptoethanol einsetzte.

Thiaalkanol F

35

Herstellung wie Thiaalkanol B, jedoch mit der Änderung, daß man 0,85 Mol 2-Mercaptoethanol einsetzte.

Beispiel 1

40

Mit Hilfe eines Ultraturrax und eines Hochdruckhomogenisators der Fa. APV Gaulin GmbH wurde eine Öl-in-Wasser-Emulsion hergestellt, bei der die Ölphase zu 27,3 Gew.-% am Aufbau der Dispersion beteiligt war und eine mittlere Teilchengröße von 0,9 bis 10 µm
45 hatte.

(c) 36,4 Teilen Glycerintriestern von C₁₈-Fettsäuren.

Die wäßrige Phase bestand aus 360 Teilen Wasser, 5 Teilen einer 27 %igen wäßrigen, ammoniakalischen Lösung eines amphiphilen Copolymerisats aus 25 Teilen Acrylsäure und 75 Teilen Styrol mit einer Molmasse von 16.000 D und einer Säurezahl von 240 mg KOH/g Polymer.

Die Komponenten (a) bis (c) wurden gemischt und zunächst auf eine Temperatur von 110°C erhitzt und dann in eine auf 80°C erhitzte wäßrige Lösung unter hoher Scherung durch einen Ultraturrax in 15 Sekunden eingetragen und dann während 45 Sekunden emulgiert und sofort nach der Emulgierung mit einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Eigenschaften der Dispersion sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 3

Nach den Angaben von Beispiel 1 wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion hergestellt, bei der die hydrophobe Phase aus

(a) 92 Teilen des Thiaalkanols D,

(b) 8 Teilen eines Polyglycerinesters, der hergestellt wurde durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure (Veresterungsgrad 100 %) und

(c) 36,4 Teilen Glycerintriestern von C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuren bestand.

Die wäßrige Phase bestand aus 360 Teilen vollentsalztem Wasser, 4 Teilen einer 40 %igen ammoniakalischen Lösung eines amphiphilen Copolymerisats aus 50 Teilen Acrylsäure und 50 Teilen Styrol (Molmasse 5500, Säurezahl 320 mg KOH/g Polymer) sowie 0,5 Teilen eines Xanthan-Gummis. Die oben angegebenen Komponenten (a) bis (c) wurden zunächst auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in die auf 95°C erhitzte wäßrige Phase unter hoher Scherung mit einem Ultraturrax in 15 Sekunden eingetragen und anschließend während 45 Sekunden emulgiert und unmittelbar nach der Emulgierung in einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Eigenschaften der Dispersion sind in Tabelle 1 angegeben.

in einer wäßrigen Phase emulgierte. Die wäßrige Phase bestand aus 360 Teilen vollentsalztem Wasser und 4 Teilen einer 45 %igen wäßrigen Lösung eines Bis-sulfonylierten-dodecyldiphenyloxids (Dowfax 2A1). Die Komponenten (a) bis (c) der Ölphase wurden gemischt, auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in die auf 95°C erhitzte wäßrige Phase innerhalb von 15 Sekunden unter hoher Scherung durch einen Ultraturrax eingetragen und anschließend 45 Sekunden emulgiert. Sofort nach der Emulgierung kühlte man die Mischung ab. Die Eigenschaften der so erhaltenen Öl-in-Wasser-Dispersion sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel

Nach den Angaben in der EP-A-0662172 stellte man zunächst eine Ölphase aus folgenden Komponenten her:

- (a) 18 Teile eines Glycerintriesters von C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuren,
 - (b) 5 Teile eines Polyglycerinesters, der hergestellt wurde durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen, mit einem C₁₂- bis C₂₆-Fettsäuregemisch (Veresterungsgrad 60 %) und
 - (c) 2 Teile eines Fettsäureesters, der durch Verestern eines C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuregemisches mit einem Blockcopolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid im Molverhältnis 3 : 7 vom Molekulargewicht 1200 g/Mol erhältlich ist.
- Die Komponenten (a) bis (c) wurden gemischt und zunächst auf eine Temperatur von 110°C erhitzt und dann in einer wäßrigen Phase aus 70 Teilen vollentsalztem Wasser, 3 Teilen eines Emulgators, der erhältlich ist durch Anlagerung von 25 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und Verestern des Anlagerungsproduktes mit Schwefelsäure zum Halbester und 1 Teil eines Copolymerisats aus 70 % Acrylamid und 30 % Acrylsäure vom K-Wert 270 sowie 0,2 Teile Natronlauge emulgiert. Hierzu erhitzte man zunächst die wäßrige Phase auf eine Temperatur von 80°C und emulgierte die hydrophobe Phase unter hoher Scherung durch einen Ultraturrax während einer Minute. Sofort nach der Emulgierung wurde die Mischung in einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Eigenschaften der so erhaltenen Dispersion sind in Tabelle 1 angegeben.

2,5 Teilen einer 40 %igen wäßrigen ammoniakalischen Lösung eines amphiphilen Copolymerisats aus 50 Teilen Acrylsäure und 50 Teilen Styrol (Molmasse 5500, Säurezahl 320 mg KOH/g Polymer) innerhalb von 20 sek eintrug und während 30 sek emulgierte. Die so herge-
5 stellte Voremulsion wurde anschließend 2 mal bei 85°C in einer Kolloidmühle mit einer Spalteinstellung von 1 µm homogenisiert und sofort mit Eis auf 25°C abgekühlt, so daß man eine feinteilige Dispersion der Komponenten der hydrophoben Phase in Wasser erhielt (mittlerer Teilchendurchmesser 2,6 µm).

10

15

20

25

30

35

40

45

Beispiel 8

Mit Hilfe einer Sonotrode (Ultraschallsonde vom Typ UP 400s der
5 Dr. Hielscher GmbH) wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion herge-
stellt, bei der die Ölphase zu 23,8 Gew.-% am Aufbau der Disper-
sion beteiligt war und eine mittlere Teilchengröße von 0,2 bis
30 µm hatte.

10 Die Ölphase bestand aus folgenden Komponenten:

- (a) 3,15 Teile Thiaalkanol B
- (b) 0,22 Teile eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch
vollständige Veresterung eines Polyglyceringemisches aus 27 %
15 Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 %
höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure.

Die Wasserphase bestand aus :

- 20 10,6 Teilen einer 0,4 %igen Lösung eines hochmolekularen anioni-
schen Polyacrylamids (Molmasse > 1 Mio) und 0,15 Teilen einer
45 %igen wässrigen Lösung des Na-Salzes eines Acrylsäure-Homopo-
lymers mit einer mittleren Molmasse von 2 500.
- 25 Die Komponenten (a) und (b) wurden zunächst bis auf eine Tempera-
tur von 90°C erhitzt und dann in die 95°C heiße wässrige Phase un-
ter hoher Scherung mit der Sonotrode während 1 Minute und einer
Leistung von 20 % emulgiert und in einem Eisbad sofort auf Rempe-
ratur abgekühlt. Die Eigenschaften der so erhältlichen Dispersion
30 sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Beispiel 9

Mit Hilfe eines Ultraturrax (Kolloidmühle) und eines Hochdruck-
35 homogenisators der Fa. APV Gaulin GmbH wurde eine Öl-in-Wasser-
Dispersion hergestellt, bei der die Ölphase zu 23,8 Gew.-% am
Aufbau der Dispersion beteiligt war.

Die Ölphase bestand aus folgenden Komponenten:

- 40 (a) 644 Teilen Thiaalkanol B
- (b) 56 Teilen eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch
vollständige Veresterung eines Polyglyceringemisches aus 27 %
45 Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 %
höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure und

kühlt. Die Eigenschaften der so erhältliche Dispersion sind in Tabelle 2 wiedergegeben sind.

Beispiel 11

5

Mit Hilfe einer Ultraschallsonde vom Typ UP 400 s der Dr. Hielscher GmbH wurden 4 Öl-in-Wasser-Dispersionen hergestellt, bei der die Ölphase zu 23,8 Gew.-% am Aufbau der Dispersion beteiligt war.

10

Die Ölphase bestand aus folgenden Komponenten:

(a) 3,15 Teile Thiaalkanol B und

15 (b) 0,22 Teile eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch vollständige Veresterung eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure.

20 Die Wasserphase bestand aus:

10,6 Teilen einer 0,4 %igen Lösung eines hochmolekularen anionischen Polyacrylamids (Molmasse > 1 Mio),

25 0,03 Teilen einer 45 %igen wässrigen Lösung des Na-Salzes eines Acrylsäure-Homopolymers mit einer mittleren Molmasse von 2 500, sowie

0,12 Teilen einer 35 %igen wässrigen Lösung eines Acrylsäure-
30 Homopolymers mit einer mittleren Molmasse von 100 000.

Die Komponenten (a) und (b) wurden zunächst bis auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in die 95°C heiße wässrige Phase unter hoher Scherung mit der Sonotrode während ½, 1, 1 ½ und
35 2 Minuten und einer Leistung von 20 % einemulgiert und sofort mit einem Eisbad auf RT abgekühlt. Die Eigenschaften der so erhältlichen Dispersionen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Beispiel 12

40

Mit Hilfe einer Ultraschallsonde vom Typ UP 400 s der Dr. Hielscher GmbH wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion hergestellt, bei der die Ölphase zu 23,8 Gew.-% am Aufbau der Dispersion beteiligt war und eine mittlere Teilchengröße von 0,4 bis
45 15 µm hatte.

Die Komponenten (a) und (b) wurden zunächst bis auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in die 95°C heiße wässrige Phase unter hoher Scherung mit der Sonotrode während 1 Minute und einer Leistung von 20 % einemulgiert und sofort in einem Eisbad auf RT abgekühlt. Die Eigenschaften der so erhältlichen Dispersion sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Beispiel 14

10 Mit Hilfe einer Ultraschallsonde vom Typ UP 400 s der Dr. Hielscher GmbH wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion hergestellt, bei der die Ölphase zu 23,8 Gew.-% am Aufbau der Dispersion beteiligt war und eine mittlere Teilchengröße von 0,4 bis 10 µm hatte. Die Ölphase bestand aus folgenden Komponenten:

15

(a) 3,15 Teile Thiaalkanol B

(b) 0,22 Teile eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch vollständiges Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure.

20

Die Wasserphase bestand aus:

25 10,6 Teilen einer 0,4 %igen Lösung eines hochmolekularen anionischen Polyacrylamids (Molmasse > 1 Mio),

0,15 Teilen einer 35 %igen wässrigen Lösung eines Acrylsäure-Homopolymers mit einer mittleren Molmasse von 100 000 sowie

30

0,75 Teilen eines Polyethylenglykols der Molmasse 9 000.

Die Komponenten (a) und (b) wurden zunächst bis auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in die 95°C heiße wässrige Phase unter hoher Scherung mit der Sonotrode während 1 Minute und einer Leistung von 20 % Minuten einemulgiert und sofort in einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Die physikalischen Eigenschaften der so hergestellten Dispersion sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

40

45

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiel	Langzeitwirkung (5 min) [Vol.-%] bei 50°C	Entschäumende Wirkung in der Schaumrinne in cm ² bei 50°C	Emulgierapparat
1	0,26	210	Ultraschall
2 a	0,25	220	Homogenisator
2 b	0,29	230	Homogenisator
2 c	0,37	230	Homogenisator
3	0,20	250	Ultraschall
4 a		240	Ultraschall
4 b		230	Ultraschall
4 c		230	Ultraschall
4 d		230	Ultraschall
5	0,26	210	Ultraschall
6	0,21	220	Ultraschall
7	0,13	170	Ultraschall

- (a) 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Carbonsäureester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen,
- 5 (b1) Polyglycerinester, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten aufweisen, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure erhältlich sind, und
- 10 (b2) Glycerinester von Fettsäuren mit mindestens 10 C-Atomen im Molekül, C₁₂- bis C₃₀-Alkohole, alkoxylierte Alkohole, Ester aus Zuckeralkoholen mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure mit mindestens 20 C-Atomen im Molekül, Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen Alkoholen, Ketone mit Schmelzpunkten oberhalb von 45°C, Umsetzungsprodukte von Mono- und Diglyceriden mit Dicarbonsäuren, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure veresterte Umsetzungs-
- 15 produkte von Glycerin mit Dicarbonsäuren, Polyethylenwachse, natürliche Wachse, Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten oberhalb von 200°C, feinteilige inerte Feststoffe und Mischungen der genannten Verbindungen enthält.
- 20
- 25 4. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische, anionische, amphotere und/oder kationische Emulgatoren als Stabilisator enthalten.
- 30 5. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 3 Gew.-% eines Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisats und/oder eines wasserlöslichen Salzes davon als Stabilisator enthalten.
- 35 6. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Stabilisator B 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Öl-in-Wasser-Dispersionen, mindestens eines
- 40 - Polymerisats von monoethylenisch ungesättigten Säuren mit Molmassen von 1 500 bis 300 000,
- Pfropfpolymerisats von 5 bis 40 Gew.-%-Teilen N-Vinylformamid auf 100 Gew.-%-Teilen eines Polyalkylenglykols mit
- 45 - einer Molmasse von 500 bis 10 000,
- zwitterionischen Polyalkylenpolyamins,
- zwitterionischen Polyethylenimins,

- Pfropfpolymerisaten von 5 bis 40 Gew.-Teilen N-Vinylformamid auf 100 Gew.-Teilen eines Polyalkylenglykols mit einer Molmasse von 500 bis 10 000,
 - zwitterionischen Polyalkylenpolyaminen,
 - 5 - zwitterionischen Polyethylenimininen,
 - zwitterionischen Polyetherpolyamins oder
 - zwitterionischen vernetzten Polyalkylenpolyaminen
- stabilisiert sind.
- 10
13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Stabilisator Homopolymerisate der Acrylsäure, Homopolymerisate der Methacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure,
- 15 - Copolymerisate aus Methacrylsäure und Maleinsäure, Polyvinylsulfonsäure, Polyacrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze mit Molmassen von 1 500 bis 300 000 einsetzt.
- 20 14. Verwendung nach einem der Ansprüche 11-13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Entschäumer und/oder Entlüfter bei der Papierherstellung, der Zellstoffkochung, der Zellstoffwäsche, der Mahlung von Papierstoff und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung zum Entschäumen und/oder Ent-
- 25 - lüften der wäßrigen Medien einsetzt.
15. Verwendung nach einem der Ansprüche 11-13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Entschäumer und/oder Entlüfter bei der Masse- und Oberflächenleimung von Papier einsetzt.
- 30
16. Verwendung nach einem der Ansprüche 11-13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Entschäumer und/oder Entlüfter bei der Papierherstellung in wäßrigen Systemen verwendet, deren Temperatur oberhalb von 40°C liegt.
- 35
- 40
- 45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
PCT/EP 00/00535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D19/04 D21H21/12 D21H17/09

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 28 51 832 A (HENKEL KGA) 19 June 1980 (1980-06-19) page 2, line 5 -page 3, line 26	1,8,9,11
A	DE 22 28 217 A (LION FAT & OIL CO.) 14 December 1972 (1972-12-14) page 7, line 8	1,8,9,11
A	WO 91 08034 A (HENKEL KOMMANDIGESELLSCHAFT) 13 June 1991 (1991-06-13) claim 1	1,8,9,11
A	EP 0 531 713 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 17 March 1993 (1993-03-17) cited in the application page 5, line 12 - line 29; claims 1,2	1-7
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 May 2000

Date of mailing of the international search report

06/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hilgenga, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

I. International Application No

PCT/EP 00/00535

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2851832 A	19-06-1980	NONE	
DE 2228217 A	14-12-1972	US 3819718 A	25-06-1974
WO 9108034 A	13-06-1991	DE 3940338 A	13-06-1991
EP 531713 A	17-03-1993	DE 4127719 A	25-02-1993
		AT 122114 T	15-05-1995
		AU 648687 B	28-04-1994
		AU 2124492 A	25-02-1993
		CA 2074054 A	23-02-1993
		DE 59202075 D	08-06-1995
		ES 2071391 T	16-06-1995
		FI 923754 A	23-02-1993
		JP 5263378 A	12-10-1993
		US 5326499 A	05-07-1994
EP 662172 A	12-07-1995	DE 4232415 A	31-03-1994
		AT 135771 T	15-04-1996
		CA 2141576 A	14-04-1994
		DE 59301996 D	25-04-1996
		WO 9408091 A	14-04-1994
		ES 2084512 T	01-05-1996
		FI 951455 A	27-03-1995
		JP 8501834 T	27-02-1996
		US 5700351 A	23-12-1997
EP 732134 A	18-09-1996	DE 19508938 A	19-09-1996
		AU 701130 B	21-01-1999
		AU 4800996 A	26-09-1996
		CA 2171489 A	14-09-1996
		JP 8257305 A	08-10-1996
		US 5744066 A	28-04-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00535

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D19/04 D21H21/12 D21H17/09

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 28 51 832 A (HENKEL KGA) 19. Juni 1980 (1980-06-19) Seite 2, Zeile 5 -Seite 3, Zeile 26	1,8,9,11
A	DE 22 28 217 A (LION FAT & OIL CO.) 14. Dezember 1972 (1972-12-14) Seite 7, Zeile 8	1,8,9,11
A	WO 91 08034 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT) 13. Juni 1991 (1991-06-13) Anspruch 1	1,8,9,11
A	EP 0 531 713 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 17. März 1993 (1993-03-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 12 - Zeile 29; Ansprüche 1,2	1-7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Mai 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hilgenga, K

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00535

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2851832 A	19-06-1980	KEINE	
DE 2228217 A	14-12-1972	US 3819718 A	25-06-1974
WO 9108034 A	13-06-1991	DE 3940338 A	13-06-1991
EP 531713 A	17-03-1993	DE 4127719 A	25-02-1993
		AT 122114 T	15-05-1995
		AU 648687 B	28-04-1994
		AU 2124492 A	25-02-1993
		CA 2074054 A	23-02-1993
		DE 59202075 D	08-06-1995
		ES 2071391 T	16-06-1995
		FI 923754 A	23-02-1993
		JP 5263378 A	12-10-1993
		US 5326499 A	05-07-1994
EP 662172 A	12-07-1995	DE 4232415 A	31-03-1994
		AT 135771 T	15-04-1996
		CA 2141576 A	14-04-1994
		DE 59301996 D	25-04-1996
		WO 9408091 A	14-04-1994
		ES 2084512 T	01-05-1996
		FI 951455 A	27-03-1995
		JP 8501834 T	27-02-1996
		US 5700351 A	23-12-1997
EP 732134 A	18-09-1996	DE 19508938 A	19-09-1996
		AU 701130 B	21-01-1999
		AU 4800996 A	26-09-1996
		CA 2171489 A	14-09-1996
		JP 8257305 A	08-10-1996
		US 5744066 A	28-04-1998